

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-278431

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)12月10日

H 01 L 21/28  
21/285  
21/90

A 7738-4M  
C 7738-4M  
C 6810-4M

審査請求 有 請求項の数 8 (全13頁)

⑭ 発明の名称 半導体装置の製造方法

⑯ 特 願 平2-120739

⑰ 出 願 平2(1990)5月9日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)5月9日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-117128

㉑ 平1(1989)12月26日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 平1-340974

㉔ 平2(1990)3月9日 ㉕ 日本(JP) ㉖ 特願 平2-58918

㉗ 発 明 者 大 場 隆 之 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内

㉘ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

㉙ 代 理 人 弁理士 井 桁 貞一 外2名

明細書

1. 発明の名称

半導体装置の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 分子中の窒素原子数が2以上の水素化窒素もしくは該水素化窒素の誘導体を含有する雰囲気中で、半導体もしくは導体を有する基板を加熱して、該半導体もしくは導体の面を表出させる工程と、しかる後、表出した半導体もしくは導体上に導電体層を被着形成する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

(2) 分子中の窒素原子数が2以上の水素化窒素もしくは該水素化窒素の誘導体を含有する雰囲気中で、半導体もしくは導体の表面の少なくとも一部を覆う絶縁膜を有する基板を加熱して、該絶縁膜の少なくとも一部を除去する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

(3) 分子中の窒素原子数が2以上の水素化窒素も

しくは該水素化窒素の誘導体を含有する雰囲気中で、基板を200℃乃至900℃の温度に加熱することを特徴とする請求項1もしくは2記載の半導体装置の製造方法。

(4) 分子中の窒素原子数が2以上の水素化窒素もしくは該水素化窒素の誘導体と金属化合物とを含有する雰囲気中で、基板を加熱して、該基板上に前記金属もしくは金属の窒素含有化合物を析出させる工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

(5) 分子中の窒素原子数が2以上の水素化窒素もしくは該水素化窒素の誘導体と金属化合物とを含有する雰囲気中で、半導体もしくは導体と絶縁体とがともに表出した基板を加熱して、該基板の半導体もしくは導体上に、前記金属を選択的に被着形成することを特徴とする半導体装置の製造方法。

(6) 前記の導電体層を被着形成を、請求項4もしくは5記載の工程で行うことを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方法。

(7) 前記の基板の半導体もしくは導体の面を表出

させる工程と前記の導電体層を被着形成する工程とを、その間に基板を大気にさらすことなく順次行うことを特徴とする請求項 1 もしくは 6 記載の半導体装置の製造方法。

(8) 分子中の窒素原子数が 2 以上の水素化窒素もしくは該水素化窒素の誘導体と金属化合物とを含有する雰囲気中で、基板を第 1 の温度に加熱して、該基板上に前記金属を析出させる工程と、前記雰囲気中で基板を第 1 の温度より高い第 2 の温度に加熱して、該基板上に前記金属の窒素含有化合物を析出させる工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (目次)

概要	4 頁
産業上の利用分野	5 頁
従来の技術	6 頁
発明が解決しようとする課題	11 頁
課題を解決するための手段	12 頁

る基板 1 を加熱して、該半導体もしくは導体の面を表出させる表面処理を行い、しかる後、金属化合物ガスと分子中の窒素原子が 2 以上の水素化窒素もしくは該水素化窒素の有機化合物のガスとを含有する混合ガスを用いて、金属もしくは金属の窒化物を析出させるように構成する。

#### (産業上の利用分野)

本発明は、半導体装置の製造方法に係り、特に低コンタクト抵抗かつ低リーク電流のコンタクトを実現化し、低抵抗でカバレッジの良い電極・配線を形成するための、下地基板の表面処理および導電体膜の形成の方法に関する。

近年、半導体集積回路 (IC) の高密度化・高集積化が進められた結果、その最小部分の寸法が  $1\mu\text{m}$  以下の半導体素子や配線構造を有するものが実用化されるに至っている。また、IC の高集積化に伴って、多層配線が用いられるようになってきた。IC の高密度化・高集積化とともに、電気的接続をとるためのコンタクトホールも微細化し、コンタクト抵抗が増大化してきた。ま

作用	12 頁
実施例	14 頁
発明の効果	35 頁

#### (概要)

半導体装置の製造において、低コンタクト抵抗かつ低リーク電流のコンタクトを実現化し、低抵抗でカバレッジの良い電極・配線を形成するための、下地基板の表面処理および導電体膜の形成の方法に関し、

下地基板に損傷や汚染物の再付着を生ずることなく、かつ、低温で再現性よく表面処理する方法と、表面処理に引続き基板を大気にさらすことなく、コンタクト抵抗と配線抵抗がともに低い導電体層をカバレッジ良く被着形成する方法を提供することをその目的とし、

電極・配線を構成する導電体層の被着形成に先だって、分子中の窒素原子が 2 以上の水素化窒素もしくは該水素化窒素の有機化合物を含有する雰囲気中で、半導体もしくは導体からなる領域を有す

た、半導体素子を構成する接合の深さも  $0.1\mu\text{m}$  オーダー程度にまで浅くなり、コンタクト部において p n 接合損傷に起因するリークが発生しやすくなってきた。コンタクト抵抗やリーク電流の増大は、半導体装置の特性劣化をもたらすので、極力これを低減化することが求められている。

また、配線・電極の熱サイクルに対する安定性や配線の信頼性向上のために、基板の平坦化と導電体層のカバレッジの向上が求められている。

#### (従来の技術)

半導体装置の電極・配線には、スパッタ法によって被着形成した Al または AlSi や AlCu 等の Al 合金がひろく用いられてきた。しかし、かかる Al を主成分とする材料は、基板の Si と反応して浅い p n 接合の破壊をおこし易く、また、コンタクトホールが  $1\mu\text{m}$  以下程度に微細になるとスパッタ法ではカバレッジが悪く、さらに、エレクトロマイグレーションやストレスマイグレーションにより断線をおこし易い等、半導体装置を微細化する上での問題点があることが明

らかになってきた。そこで、スパッタ法による Al を主成分とする材料のかわりに、気相成長 (CVD) 法で形成した高融点金属やそのシリサイド又は窒化物を用いることが検討されている。

さて、スパッタ法あるいは CVD 法によって、Al を主成分とする材料や高融点金属等を下地となる基板の Si 等の上に被着形成して電極・配線を形成する際、下地の清浄度がコンタクト抵抗に大きく影響することが知られている。下地の表面に、自然酸化膜や有機物等が付着していると、これ自身高抵抗層となってコンタクト抵抗を上昇させる。また、Si 上にチタン (Ti) 等を被着したのち熱処理してチタンシリサイドを形成させるような場合は、Si 表面の自然酸化膜や有機物等は、シリサイドの形成をさまたげ、コンタクト抵抗の上昇をもたらす。さらに、CVD 法でタングステン (W) 層を成長させる際、自然酸化膜等の上では成長が円滑に行われないので、その上で層形成が進行しないか、または、自然酸化膜の薄い部分の下地の Si の異常な浸食を伴った成

長がおこり、コンタクト抵抗の上昇や接合の破壊をもたらす。

こうしたことから、通常、電極・配線を形成する導電体膜の被着形成に先立って下地の基板表面を清浄化することが行われてきた。従来行われてきた表面の前処理方法としては、HF を含む溶液によるウェットエッチング処理、Ar イオンによるスパッタ処理、SF<sub>6</sub> や BCl<sub>3</sub> 等の反応性ガス、または H<sub>2</sub>、あるいはこれらのガスの組合せを用いたプラズマエッチング処理、H<sub>2</sub> や NH<sub>3</sub>、雰囲気中での熱処理による還元処理、等がある。

しかし、HF を含む溶液によるウェットエッチング処理では、水洗・乾燥が必要で、処理のあと一旦は大気中にさらすことになるので、この過程で新たに自然酸化膜が形成されたり、人為的ミスで有機物の汚染物が新たに付着する、という問題がある。スパッタ処理やプラズマエッチング処理では、荷電粒子によって下地基板に損傷が生ずるうえ、反応性ガスを使うプラズマエッチング処理では、下地基板までエッチングされ、甚だ

しくは浅い接合の破壊をもたらしたり、また、ハロゲン化物やエッチングの副生成物の再付着を生ずるという問題がある。H<sub>2</sub> や NH<sub>3</sub>、雰囲気中での熱処理による還元処理では、少なくとも 700℃ 以上、通常 900 ~ 1000℃ という高温処理が必要で、不純物の熱拡散により接合が深くなってしまったり、基板に熱による損傷が入るという問題がある。また、かかる高温では Al 電極配線は溶融してしまうので、下地に Al 電極配線がある場合には適用できず、更に、層間絶縁膜に燐珪酸ガラス (PSG) や硼燐珪酸ガラス (BPSG) を使うと、かかる絶縁膜が軟化して、コンタクトホール等の形状がダレてしまったりする、という問題もあった。下地基板に損傷や汚染物の再付着を生ずることなく、かつ、低温で再現性よく表面処理する方法は、未だ見出されていない。

コンタクト抵抗を低くすべく、コンタクト部の電極・配線の材料に、Al の代わりに高融点金属やそのシリサイド又は窒化物を用いると、かかる材料は、基板の Si と Al 電極・配線との反応を

阻止するバリア層としても働くので、基板に浅い接合がある場合でも、基板と電極・配線層との反応によるスパイクで接合が破壊されることが少なくなる。従って、接合の破壊に起因するリーク電流の減少をもはかることができる。

スパッタ法による Al 配線のカバレッジおよびマイグレーションの問題も、W を CVD 法で被着形成することで大幅に改善される。しかしながら、W の CVD 成長に、六弗化タングステン (WF<sub>6</sub>) 等のシラン (SiH<sub>4</sub>) 等による還元反応を用いると、比較的低温で W 層の形成が可能であるが、W 層中に反応ガスの構成元素である Si や弗素 (F) が取り込まれて、コンタクト抵抗も配線抵抗も高くなり、また、カバレッジが悪くなり易いという欠点がある。WF<sub>6</sub> の水素還元を用いる CVD の場合は、シラン還元に比べてカバレッジは良くなるものの、反応温度が高く、また、腐食性ガス生成物が形成されるため、基板の Si の浸食がより多くなりリーク電流が大きくなり易いという欠点がある。

また、CVD法によるWは、SiO<sub>2</sub>やPSGとの密着性が悪く、はがれ易い。このため、下地基板上に、まずスパッタ法によりTiN等のコンタクトのバリア層をかねた密着層を形成し、その上にCVD法によってW層を形成する方法がとられている。しかし、この密着層の形成にスパッタ法を用いると、コンタクトホール等の段差部でカバレッジが悪くなり、これがWの異常成長や未成長をまねき、コンタクト抵抗が大きくなったり配線のはがれをもたらしという問題があった。

さらに、前処理や密着層の形成とWの形成とが別々の装置をつかって行われるので、基板の取扱中にゴミ等が付着する可能性が高く、これが歩留りの低下をまねく要因の一つとなっていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、かかる従来の方法の欠点を解消すべき創作されたものであり、低コンタクト抵抗かつ低リーク電流のコンタクトを実現化し、低抵抗でカバレッジの良い電極・配線を形成するための、下地基板に損傷や汚染物の再付着を生ずることな

く、かつ、低温で再現性よく表面処理する方法と、かかる表面処理に引続き基板を大気にさらすことなく、コンタクト抵抗と配線抵抗がともに低い導電体層をカバレッジ良く被着形成する方法を提供することをその目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

この目的は、半導体装置の製造工程において、電極・配線を構成する導電体層の被着形成に先だって、分子中の窒素原子が2以上の水素化窒素もしくは該水素化窒素の誘導体を含有する雰囲気中で、半導体もしくは導体からなる領域を有する基板1を加熱して、該半導体もしくは導体の面を表出させる表面処理を行い、しかる後、金属化合物ガスと分子中の窒素原子が2以上の水素化窒素もしくは該水素化窒素の有機化合物のガスとを含有する混合ガスを用いて、金属もしくは金属の窒化物を析出させることによって達成される。

〔作用〕

本発明では、下地基板の表面処理に、還元力の強いヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)あるいはその誘導体

のメチルヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>...)等の分子中の窒素原子が2以上の水素化窒素もしくは該水素化窒素の誘導体を含有する雰囲気中で熱処理するので、低温で下地表面の自然酸化膜等を再現性良く除去することができ、処理の過程で下地基板に損傷が入ることもなく、また、下地基板を構成するAlが溶けたり、PSGなどが軟化することもなく、この上に導電体層を被着形成しても異常成長等がおこることもなく、コンタクト抵抗やリーク電流の増大はおこらない。また、導電体層の形成においても、反応性に富むヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)あるいはその誘導体のメチルヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>...)等の分子中の窒素原子が2以上の水素化窒素もしくは該水素化窒素の誘導体のガスを用いるため、金属化合物ガスから容易に金属や金属の窒化物を析出させることができる。そして、反応の副生成物は、揮発性の窒素化合物や低次の炭化水素であるので、析出した金属等に取り込まれにくく、従来のシラン還元によるWのごとき抵抗の増大もほとんどお

こらない。さらに、基板表面でのN-H結合の解離によるHと原料ガスとの反応による表面反応律速条件で析出させることにより、析出層の厚さを均一にすることができ、段差のある下地基板上にカバレッジよく層形成することができる。また、表面処理と導電体層の析出に、同じヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)あるいはその誘導体のメチルヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>・(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>...)等を使うことができるので、ガスを切り換えるだけで表面処理と導電体層の析出を同一の装置内で連続して行うことができ、この間に基板を大気にさらすこともないので、自然酸化膜やゴミ等の付着が防止でき、コンタクト抵抗の増大が防止でき、かつ、製造歩留りも向上する。バリア層もしくは密着層となるTiN等と電極・配線層のW等も、CVD法でカバレッジ良く連続形成することができ、従来のように、バリア層もしくは密着層のカバレッジ不良に起因した電極・配線層のはがれ等も生じない。

## 〔実施例〕

以下、本発明の実施例について図を参照しつつ詳しく説明する。図において、同一もしくは相当する部材には、同一の番号もしくは記号を付してある。

第11図は、実施例で用いた第1の装置の構成を示す図である。この装置は、一つの反応室内で、ガスの切替えだけで表面処理と導電体層の形成とを行えるように構成されている。被処理基板23は反応室21の底部に設けられた石英窓22上に設置され、石英窓の下側に設けられたヒーターや赤外線ランプ等の加熱源(図示せず)によって所定の温度に加熱されるようになっている。基板の表面処理および導電体層形成のための $N_2H_4$ 等のガス28は、マスフローコントローラ29を介してガス導入口26から被処理基板23面に対向するよう配置されたガスシャワー25をとうして反応室21内に供給される。 $N_2H_4$ は液体もしくは高濃度の気体の状態では、金属と接触して分解するので、配管等にはテフロン処理をするなどして直接

金属に接触しないようにすることが望ましい。

導電体層形成のための $TiCl_4$ 、 $WF_6$ 等のガス31およびキャリアガスとしての $Ar$ ガス33や $H_2$ ガスは、それぞれマスフローコントローラ29を介してガス導入口27からガスシャワー25をとうして反応室21内に供給される。反応室21内の圧力は、排気口34に接続された真空ポンプの排気速度とガス導入口26,27より導入されるガスの流量を調節することにより、制御される。

第12図は、実施例で用いた第2の装置の構成を示す図である。この装置は、基板の表面処理用の表面処理室と、複数の $CV D$ 室をロードロック室をかいして接続し、基板を大気にさらすことなく、別々の反応室で行うように構成されている。

ロードロック室35には、基板の出し入れを行うロード/アンロード( $L/UL$ )室36、表面処理室37、 $CV D$ 室38,39が、おのおのゲートバルブ41を介して接続されている。被処理基板は、 $L/UL$ 室36からロードロック室35を経由して表面処理室37又は $CV D$ 室38,39のいずれかに搬入され、所定

の処理を行い、全ての処理が終了したあと再び $L/UL$ 室36から搬出されるようになっている。例えば、表面処理室37で基板表面の前処理を行い、 $CV D$ 室38で $W$ の成長を行い、また、 $CV D$ 室39で $TiN$ の成長を行うというような使い方ができる。

この間、各反応室37,38,39は定常状態にしておくことができ、複数の基板を流れ作業のごとくして同時に処理することもできる。

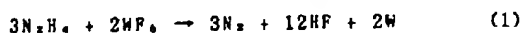
第13図は、実施例で用いた第3の装置の構成を示す図で、この装置は、基板を搬入するロード室56と基板を搬出するアンロード室50とを別々に備え、また、2つの表面処理室57a,57bと2つの成膜室58a,58bを備え、処理能力の向上がはかられた構成となっている。図の51はゲートバルブ、59は排気装置である。この装置も、第12図の装置と同様の使い方をすることができる。

## 第1の実施例

第11図の装置を用い、シリコン基板上に $W$ 層を形成する際、ヒドラジンをを用いた基板の前処理について以下に説明する。

第1図(a)乃至(c)は、本実施例の工程を示す図で、図において、1は型シリコン( $Si$ )基板、2は二酸化シリコン( $SiO_2$ )膜、3はコンタクトホール、4は付着物、5は $W$ 層である。第1図(a)は、装置に搬入する前の試料を示すもので、この試料は、まず、直径6インチの面方位(100)の $p$ -型 $Si$ 基板1上に厚さ5000Åの $SiO_2$ 膜2を $CV D$ 法により形成し、ついでこの $SiO_2$ 膜2に公知のフォトリソグラフィとエッチングの組合せにより、コンタクトホール3を形成し、ついで、砒素( $As$ )をイオン注入して $n$ -型の不純物導入領域1Aを形成して、浅い $p-n$ 接合を形成したものである。コンタクトホール3の底部の半導体基板上には、エッチングの残滓、プロセスの過程で付着した有機物などの汚染物、自然酸化膜などからなる付着物4が存在する。かかる試料を、第11図の装置の反応室21内に設置し、ヒドラジンをを用いた表面処理を行った。反応ガスには $N_2H_4$ を、キャリアガスには $H_2$ か $He$ か $Ar$ を用い、流量はそれぞれ10

sccm、圧力 0.1 Torr の条件で基板の温度をかえて、30 秒間熱処理した（第 1 図(b)）。ついで、この後、同じ装置内で、WF<sub>6</sub> とヒドラジンを用いて CVD 法等により、第 1 図(c)のごとく、コンタクトホール内の基板上に W を選択成長させコンタクトを形成した。W の成長の条件は以下の通りである。反応ガスとして N<sub>2</sub> H<sub>4</sub>、及び WF<sub>6</sub> を用い、各々の流量は 10 sccm、15 sccm とし、キャリアガスとして H<sub>2</sub> を 50 sccm とし、圧力は 0.1 Torr、基板の温度は 300℃ とした。以下の反応で W が成長する。



又こうして作製した各試料についてコンタクト抵抗を測定したところ、200℃以上の基板温度で表面処理したものは表面処理をしなかったものより明らかにコンタクト抵抗が下がることから、N<sub>2</sub> H<sub>4</sub>、雰囲気中で 200℃以上の温度で熱処理すると清浄化がおこることがわかった。基板の温度は、200℃以上であれば効果があるが、900℃以上の温度ではヒドラジン自身あるいは

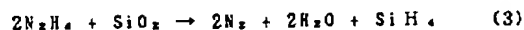
副生成物の窒素によって Si 基板が窒化され、一旦清浄化した表面が窒化物で覆われてしまう恐れがあるので、200℃から 900℃以下が好ましい。なるべく低温でかつ良好な効果を得るという観点からは、基板の温度を 300℃程度とすることが最も好ましい

N<sub>2</sub> H<sub>4</sub> と付着物との化学反応は下記の通りである。

付着物が SiO<sub>2</sub> の場合、



又は、



付着物が有機物の場合、

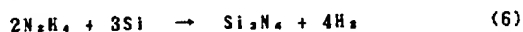


付着物が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合、

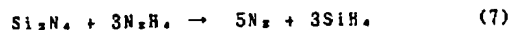


上記の反応について、第 2 図を用いて説明する。第 2 図は、関連する反応の生成自由エネルギー

(-ΔG) を絶対温度 (K) にたいしてプロットしたものである。(3) 式の反応は、600 K 以上の温度では、-ΔG が正になるので、矢印の方向に反応が進む。(2) 式の反応は、1050 K 以下の温度では、-ΔG が負であるので、(2) 式の反応と (3) 式の反応とが協奏反応であれば、(3) 式の反応が優先的に起こる。即ち、Si 基板の表面は清浄化される。なお、表面の自然酸化膜は、安定な SiO<sub>2</sub> ではなく、SiO<sub>x</sub> で表わされる結合の弱いものであるので、実際には先に述べたごとく 600 K 以下の 200℃ (~473 K) でも表面は清浄化がおこるものと考えられる。一方、



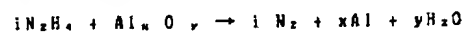
の反応も予測されるが、Si の直接窒化は、NH<sub>3</sub> を用いても、通常 1000℃ 以上の高温でなければおこらない。また、



の反応が、700 K 以上の温度では -ΔG が正になるので、一旦形成された Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を分解するよう

に反応が進み、實際上 (5) 式の反応によって窒化物が形成されることはないと考えられる。

(4) 式は全ての温度範囲で -ΔG が負であるので、反応は起こり得ないように思われる。しかし、表面に形成される酸化膜は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のように熱的に安定な構造でなく、Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub> のような結合力の弱い自然酸化膜であるから、



の反応が容易におこり、表面は清浄化される。

第 3 図は、基板の温度を 300℃ で一定とし、表面処理時間をかえて表面処理した後、先に述べた条件でコンタクトホール内に W を約 4000 Å 成長させて形成した試料について、1 μm<sup>2</sup> 当たりのコンタクト抵抗 (R) と表面処理時間との関係を調べた結果を示す図である。第 3 図には、比較のため、HF の 1% 希釈溶液を用いて 10 ~ 20 秒 ウェットエッチング処理した場合のコンタクト抵抗の値と、同様にウェットエッチング処理した後 Al を被着形成した時のコンタクト抵抗の

値とを併せて示している。図から明らかなごとく、ヒドラジンによる表面処理時間を長くするほどコンタクト抵抗は小さくなり、30秒以上の処理時間の場合、従来のウェットエッチング処理した場合よりもコンタクト抵抗が低くなることがわかる。

第4図は、第3図の測定にもちいた試料のうち30秒ヒドラジン処理後WをCVD成長してコンタクトを形成したものと、ウェットエッチング処理した後Alを被着形成してコンタクトを形成したのものにつき、ダイオードのリーク電流とアニールの関係を調べた結果を示す図である。図において、(1)は、30秒ヒドラジン処理をしたものにつき、アニールなし、450℃、30分アニール後、550℃、30分アニール後のリーク電流を示し、又、(2)は、ウェットエッチング処理した後Alを被着形成したのものにつき、アニールなし、450℃、30分アニール後のリーク電流を示している。図から明らかなごとく、本実施例の方法で形成したW/Siコンタクトを有するダイオードのリー

ク電流は、従来の方法によるAl/Siコンタクトを有するダイオードのリーク電流より小さく、特に、450℃以上のアニールを行った場合には、1桁以上も小さい。

## 第2の実施例

次に、反応ガスにヒドラジンの誘導体であるジメチルヒドラジン( $N_2H_2(C_2H_5)_2$ )を用いてよるSi基板の表面処理をする例について以下に説明する。

なお、本実施例では、第1の実施例で用いたのと同様のSi基板と装置を用いた。

まず、基板の温度を350℃にした状態で、ジメチルヒドラジン雰囲気と接触させて表面処理した後、反応室内を一旦排気し、ついでWF<sub>6</sub>雰囲気を導入し、雰囲気と接触させ、基板のSiによるWF<sub>6</sub>の還元によって基板上にWを析出させた。

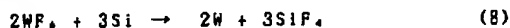
第5図は、基板に析出するWの膜厚の逆数に比例するシート抵抗の値を、基板がWF<sub>6</sub>雰囲気と接触する時間にたいしてプロットしたものである。

図には、比較のため、特に表面処理をおこ

ななかつた基板についての結果も記載してある。

ジメチルヒドラジンによる表面処理をした基板では、WF<sub>6</sub>雰囲気と接触する時間に関係なくほぼ一定のシート抵抗を示すが、表面処理をおこななかつた基板では、WF<sub>6</sub>雰囲気と接触する時間が5秒の時は、そのシート抵抗はSi基板の値を示し、Wがほとんど成長しないが、時間がたつに従ってシート抵抗が小さくなり、約4Ω/□になる。

一般に、WF<sub>6</sub>とSiとは下記(8)式のごとく反応し、



基板上にWが析出し、Siの露出部分がなくなると反応は終了する(Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Application, vols. I-IV, MRS, Pittsburgh, PA, (1986-1989).)。このことが、シート抵抗が一定になることに対応する。

一方、Si基板表面に酸化物等が存在すると、WF<sub>6</sub>がその間隙から基板内部へ侵入し、結果として、基板が清浄な場合に比べてWの膜厚があ

つくなることが知られている(H.H.Busta and C.H.Tang, J.Electrochem.Soc., vol. 133, 1195 (1986). ; T.Ohba, Y.Ouyama, S.Inoue, and M.Maeda, Tungsten and Other Refractory Metals for VLSI Application, vol. II, 59(1987).)

即ち、ジメチルヒドラジンによる表面処理をした基板で、シート抵抗が速やかに一定になり、しかも、表面処理しない基板のシート抵抗より高い値を示すということは、とりもなおさず、ジメチルヒドラジン処理によって表面が清浄化され、その表面に薄い一様なW膜が速やかに形成され、基板の浸食等が生じないことを示すものである。

更に、比較のために、700℃の水素還元により表面処理した後、WF<sub>6</sub>雰囲気と接触させた基板のシート抵抗をはかってみたところ、30~80Ω/□となり、本実施例のジメチルヒドラジンによる表面処理をしたものと略一致する。このことは、350℃のジメチルヒドラジン処理によって、700℃の水素還元と同程度の清浄化ができていたことを示している。本実施例の方が、

処理温度がひくく、熱損傷等が少なくなることはいうまでもない。

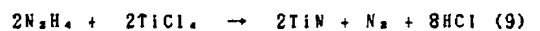
### 第3の実施例

コンタクトホールを有する絶縁膜を被着形成した基板上に、バリア層および密着層としての窒化物層と電極・配線層としての金属層を連続成長する例について、以下に説明する。

なお、用いた基板および装置は、第1および第2の実施例で用いたものと変わらない。第6図(a)乃至(c)は、本実施例の工程を示す図で、図において401はバリア層で、その他第1図と対応する部材には、同一番号を付してある。

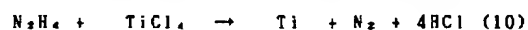
まず、シリコン基板1上に公知のCVD法により厚さ約5000ÅのPSG層を形成し層間絶縁膜2を形成し、例えば反応性イオンエッチングにより層間絶縁膜2を選択的にエッチングして幅約5000Åのコンタクトホール3を形成する。ついで、第1の実施例で述べたごとく表面処理を行い、第6図(a)のごとくコンタクトホール3の底部に基板1の面を表出させる。ついで、基板を

装置からだすことなく、反応ガスを切り換えて、第6図(b)に示すように、コンタクトホール3の内面と層間絶縁膜2上に、あつさが約500ÅのTiNからなるバリア層401をCVD法で形成する。成長条件は以下の通りである。反応ガスとしてはTiCl<sub>4</sub>を5sccm、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を20sccm、キャリアガスとしてH<sub>2</sub>を50sccmそれぞれ反応室に導入し、圧力を0.1乃至1.0Torrとし、基板の温度は600℃とした。この時おこる反応は



となり、TiNが析出し、

ちなみに、基板温度が500℃以下の場合、



の反応でTiが析出する。

ついで、TiCl<sub>4</sub>の供給をWF<sub>6</sub>の供給に切り換えて、TiNバリア層の上に厚さ約5000ÅのW層5を形成する。Wの成長の条件は、以下の通りである。反応ガスとしてはWF<sub>6</sub>を10sccm、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を10sccm、キャリアガスとしてH<sub>2</sub>を100sccmそれぞれ反応室に導入し、

圧力を0.1乃至10.0Torrとし、基板の温度は380℃とした。

最後に、必要に応じて、例えば反応性イオンエッチングにより、W層5およびTiNバリア層401をエッチングすることにより、コンタクトホール3内にTiNバリア層401およびW層5が埋め込まれた、第6図(c)に示すごとき配線構造が得られる。なお、層間絶縁膜上のTiNバリア層401およびW層5を配線形状にパターニングして直接配線を構成することもできる。

本実施例では、バリア層を従来のようにスパッタ法でなくCVD法で形成するので、形成されたTiNバリア層401がより緻密であり、かつ、コンタクトホール3内へのカバレージも良好である。

W層5においても同様である。また、シラン還元剤の成長のときのごとく、反応副生成物がW層中に取り込まれることもないので、抵抗の低いW層を得ることができる。

第7図は、本実施例の方法で形成したW層の比抵抗とAlに対する反射率を、成長温度(基板温

度)にたいしてプロットしたものである。図中、実線が本実施例の方法で形成したW層に対応し、破線で示された従来例(1)は、従来のシラン還元によるW層に、また、一点鎖線の従来例(2)は、従来の水素還元によるW層に対応するものである。(シラン還元による成長条件は、WF<sub>6</sub>が5sccm、SiH<sub>4</sub>が5sccm、H<sub>2</sub>が100sccmの混合ガスを用い、圧力は0.1Torrである。水素還元による成長の条件は、WF<sub>6</sub>が10sccm、H<sub>2</sub>が1000sccmの混合ガスで、圧力は5Torrである。)第7図から明らかなように、従来の方法では、比抵抗が小さくかつ反射率の大きいW層は得られなかったが、本実施例の方法では、成長温度が凡そ350℃から450℃の時、従来のものより比抵抗が小さくかつ反射率の大きいW層が形成される。

第8図は、本実施例の方法によるW層のカバレージ率を、従来の方法によるW層のそれと比較した図である。図中、従来例(1)及び従来例(2)は、第7図のそれに対応するものである。カバレ



ッジ率は、第8図上部で図示したように、コンタクトホール9の側壁上での膜厚の基板の平坦領域上での膜厚に対する百分率で表される。本実施例の方法によるW層のカバレッジ率は、従来の方法によるW層のそれより大きく、ほぼ100%に近い。なお、WF<sub>6</sub>に対するN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の流量を小さくし、例えばWF<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>=10/2程度にすると、成長速度は低下するものの、よりカバレッジを良くすることができる。

なお、本実施例では、バリア層の上にW層を形成する例について述べたが、W層の代わりにCu層やAl層を形成することもできる。Cuの成長においては、反応ガスとしてCuのハロゲン化合物やCu(HFA)のような錯体を用いることができる。また、Alの成長では、Alのハロゲン化合物やアルキル化Al等の有機Al化合物などを用いることができる。

第9図は、コンタクト抵抗をより低減化すべくバリア層の形成に先だて、Tiなどからなるコンタクト層400を形成した場合の断面を示した図

である。コンタクト層としてのTiは、反応ガスにTiCl<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を用い、500℃以下の成長温度とすることにより、形成することができる。この後は、先に述べたごとくバリア層、WあるいはCuもしくはAl層を形成すれば、配線構造が完成する。本発明によれば、かかる多層構造であっても、同一装置内で基板を大気にさらすことなく形成することができる。

#### 第4の実施例

次に、第11図乃至第13図の製造装置により多層配線構造を形成する例について、説明する。

第10図は、本実施例の工程を示す図である。第10図(a)から同図(b)までは、基本的には、第1の実施例の第1図(a)から同図(c)までと同一である。第10図(b)の工程のあと、反応ガスのWF<sub>6</sub>をTiCl<sub>4</sub>に切り換えて、全面に、接着強化層としてTiN層(又はTi層)6を形成する(第10図(c))。この接着強化層の成長は、以下の条件で行う。反応ガスのTiCl<sub>4</sub>とN<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の流量を共に10sccmとし、キャリア

ガスのH<sub>2</sub>の流量は100sccmとし、圧力は0.2Torrとした。基板の温度は、400℃から800℃の間の温度で行ったが、TiNの成長には、500℃から700℃の間の温度が好ましい。基板の温度を500℃以下にすると、TiNの代わりにTiが析出するようになる。

つぎに、再び反応ガスをWF<sub>6</sub>に切り換えて、TiN層6の上にW層を例えば3000Åの厚さに、W層5の形成の時と同一の条件で形成する。ついでこれをパターニングして、W配線層7を形成する(第10図(d))。この後、第10図(e)のごとく、W配線層7を覆って、層間絶縁層として例えば厚さ4000ÅのSiO<sub>2</sub>膜8を形成し、これにコンタクトホール9を開口する。これを再び、装置の反応室にセットし、第1の実施例で行ったのと同様の表面処理を行い、コンタクトホール9内のW配線層7上に付着している酸化物等の付着物を除去する。最後に、第10図(f)に示されるごとく、W層5の形成と同様にして、コンタクトホール9内に厚さ約4000ÅのW層

11を形成する。その後ただちに、反応ガスをAlCl<sub>3</sub>に切替え、全面に第2層目の配線となるAl層12を成長させる。このAl層の形成には、AlCl<sub>3</sub>にかえてAl(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>やAl(i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>等の有機Al化合物をももちいることができる。このようにして、多層配線構造が形成される。

なお、以上の実施例では、金属ハロゲン化合物として、WF<sub>6</sub>、TiCl<sub>4</sub>、AlCl<sub>3</sub>を使用しているが、この他にも、Mo、V、Zr、Cu、Au、Ptのハロゲン化合物も使用することができる。また、有機金属化合物や金属錯体としては、W(CO)<sub>6</sub>、Au(HFA)も使用することができる。

また、水素化窒素としては、N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>も使用できる。水素化窒素の誘導体としては、N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の他に、N<sub>2</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>も使うことができる。

## (発明の効果)

本発明によれば、半導体装置の製造において、下地基板に損傷や汚染物の再付着を生ずることなく、かつ、低温で再現性よく表面処理することができ、かかる表面処理に引続き基板を大気にさらすことなく、コンタクト抵抗と配線抵抗がともに低い導電層をカバレッジ良く被着形成することができるので、低コンタクト抵抗かつ低リーク電流のコンタクトを形成することができ、低抵抗でカバレッジの良い電極・配線を形成することができる。その結果、特に高密度化・高集積化したICなどの半導体装置の性能向上と製造歩留りの向上をはかることができ、ひいては半導体装置のより一層の高密度化・高集積化がはかれるという効果がある。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は第1の実施例の工程を示す図、第2図はヒドラジンの係る反応の温度依存を示す図、第3図は表面処理時間とコンタクト抵抗の関係を示す図、第4図はリーク電流とアニールの関係を示す図、第5図は第2の実施例の効果を示す図、第6図は第3の実施例の工程を示す図、第7図は第3の実施例の効果を示す図、第8図は第3の実施例の効果を示す図、第9図は第3の実施例の変形例を示す図、第10図は第4の実施例の工程を示す図、第11図は実施例で用いた第1の装置の構成を示す図、第12図は実施例で用いた第2の装置の構成を示す図、第13図は実施例で用いた第3の装置の構成を示す図である。

図において、

- |          |   |          |
|----------|---|----------|
| 1,       | は | シリコン基板、  |
| 2, 8     | は | 絶縁層      |
| 3, 9     | は | コンタクトホール |
| 4, 11    | は | 付着物      |
| 5, 7, 11 | は | タングステン層  |
| 6        | は | 接着強化層    |
| 12       | は | 配線層      |
| 400      | は | コンタクト層   |
| 401      | は | バリア層     |

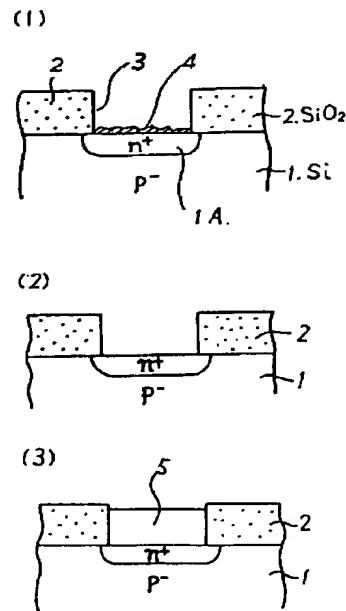
- |            |   |             |
|------------|---|-------------|
| 21         | は | 反応室         |
| 22         | は | 石英窓         |
| 23         | は | 被処理基板       |
| 25         | は | ガスシャワー      |
| 28, 31     | は | 反応ガス        |
| 29         | は | マスフローコントローラ |
| 32, 33     | は | キャリアガス      |
| 34         | は | 排気口         |
| 35         | は | ロードロック室     |
| 37, 57     | は | 処理室         |
| 38, 39, 58 | は | 成膜室         |
| 41, 51     | は | ゲートバルブ      |
| 36, 50, 56 | は | 搬入／搬出室      |
| 59         | は | 排気装置        |

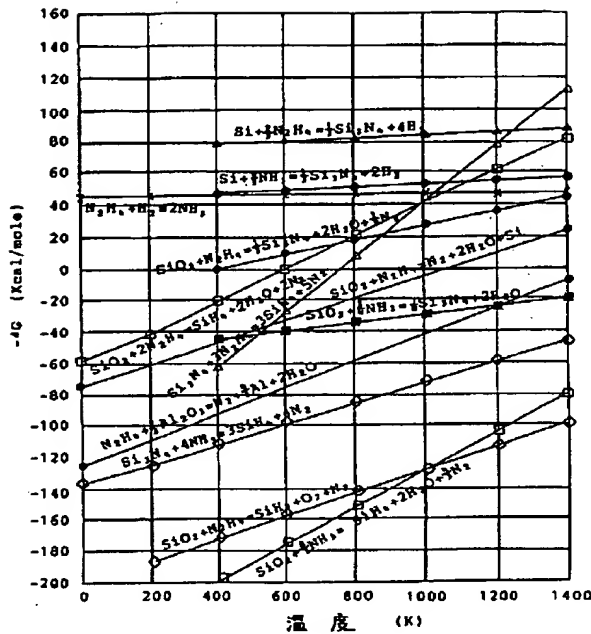
をそれぞれ示している。

特許出願人 富士通株式会社  
代理人弁理士 井桁 貞一

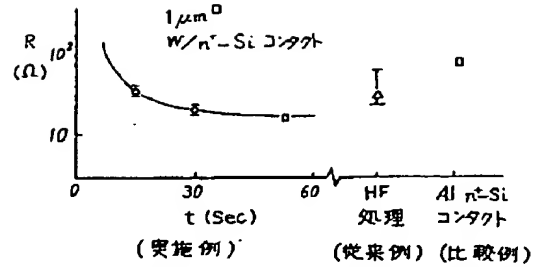


第1の実施例の工程を示す図  
第1図

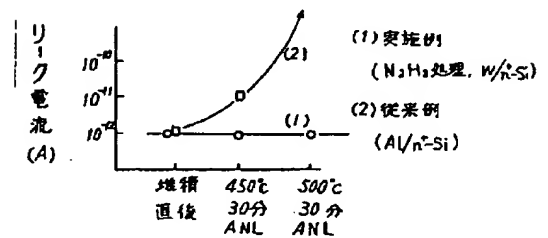




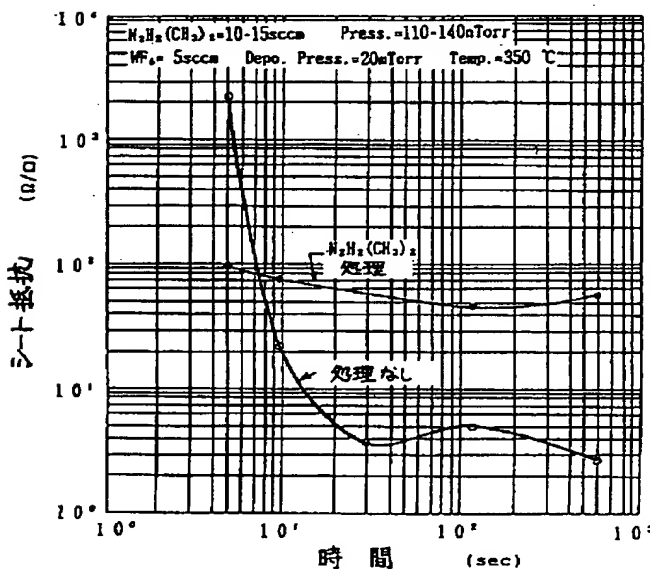
ヒドラジンの係る反応の温度依存を示す図  
第2図



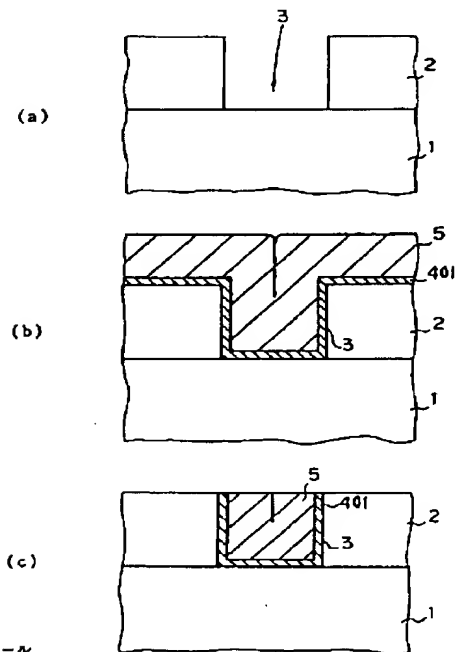
表面処理時間とコンタクト抵抗の関係を示す図  
第3図



リーク電流とアニールの関係を示す図  
第4図

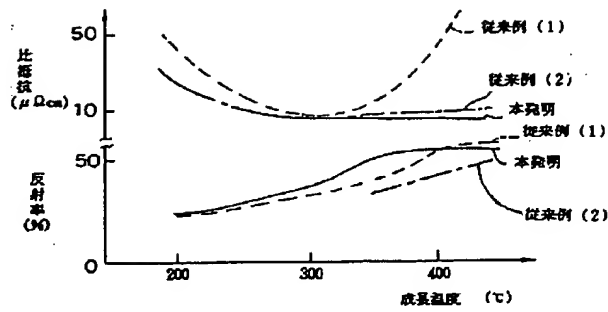


第2の実施例の効果を示す図  
第5図

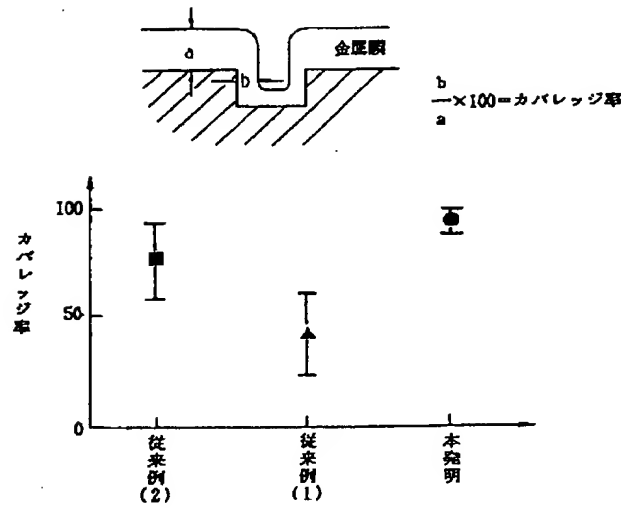


- 1: 基板
- 2: 絶縁膜
- 3: コントラクトホール
- 4: バリアメタル層
- 5: 金属膜

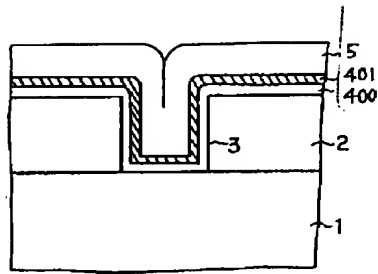
第3の実施例の工程を示す図  
第6図



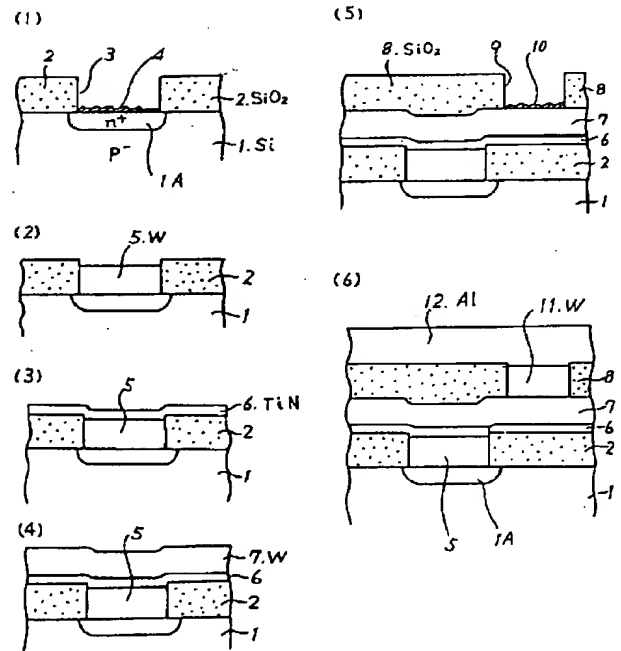
第3の実施例の効果を示す図  
第 7 図



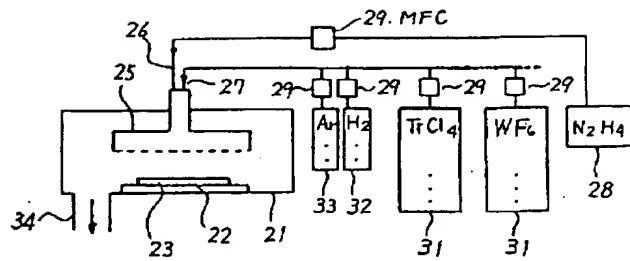
第3の実施例の効果を示す図  
第 8 図



第3の実施例の変形例を示す図  
第 9 図

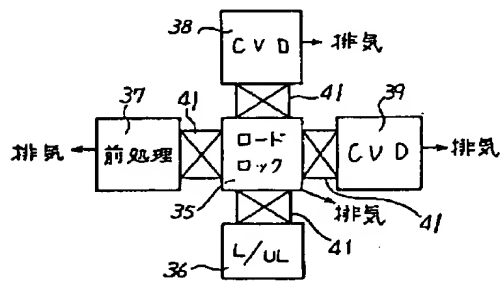


第4の実施例の工程を示す図  
第 10 図



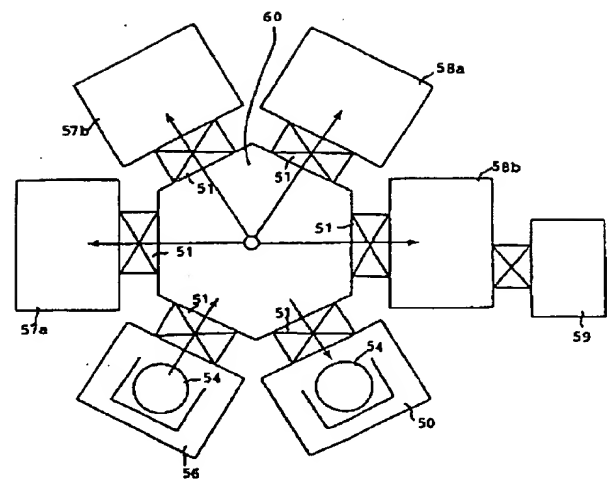
実施例で用いた第1の装置の構成

第 11 図



実施例で用いた第2の装置の構成

第 12 図



実施例で用いた第3の装置の構成

第 13 図